

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. Dezember 2003 (24.12.2003)

PCT

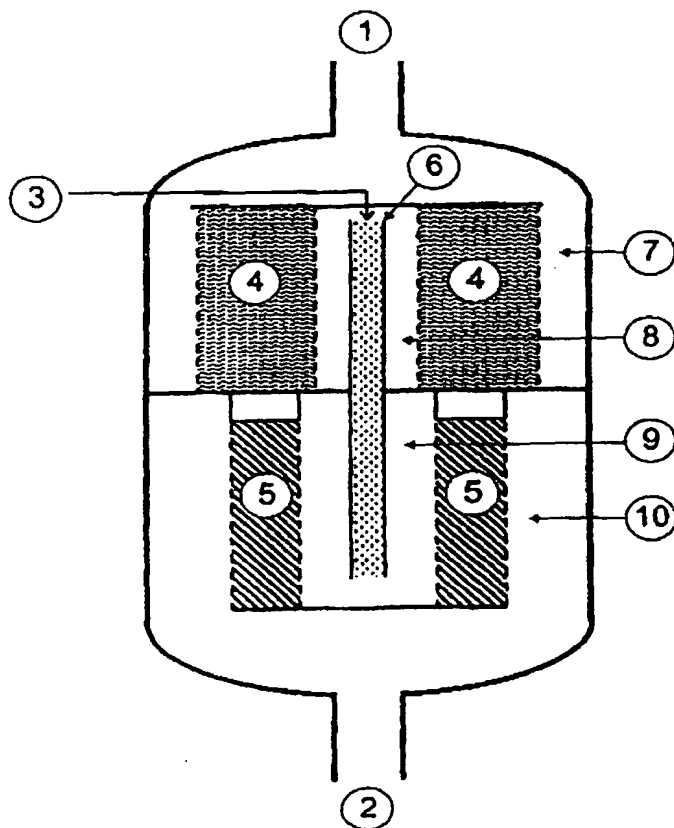
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/105998 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation: **B01D 53/86**,  
B01J 8/04, 8/02, 19/30, 29/06
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/06051
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
10. Juni 2003 (10.06.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: *13 Dec 02*  
102 26 461.9 13. Juni 2002 (13.06.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **UHDE GMBH** [DE/DE]; Friedrich-Uhde-Strasse 15, 44141 Dortmund (DE).
- (72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHWEFER, Meinhard** [DE/DE]; Auf'm Ufer 12, 59872 Meschede (DE). **GROVES, Michael** [GB/DE]; Isenberger Weg 12, 45529 Hattingen (DE). **SIEFERT, Rolf** [DE/DE]; Wartenbergstrasse 18, 33378 Rheda-Wiedenbrück (DE). **MAURER, Rainer** [DE/DE]; Martinstrasse 14, 58332 Schwelm (DE).
- (74) Anwalt: **ACKERMANN, Joachim**; Postfach 11 13 26, 60048 Frankfurt (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR REDUCING THE NO<sub>x</sub> AND N<sub>2</sub>O OF GASES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR VERRINGERUNG DES GEHALTS AN NO<sub>x</sub> UND N<sub>2</sub>O IN GASSEN



(57) Abstract: The method comprises the following steps: conduction of the gas containing N<sub>2</sub>O and NO<sub>x</sub> over a series of two catalyst beds consisting of one or more zeolites charged with iron; addition of a reduction agent for NO<sub>x</sub> between the catalyst beds; setting of a temperature of less than 500 °C in the first and second catalyst bed; setting of a gas pressure of at least 2 bar in the two catalyst beds; and the selection of a space velocity in the first and second catalyst bed that achieves a degradation of the N<sub>2</sub>O content of the gas in the first catalyst bed by a maximum of up to 90 %, in relation to the N<sub>2</sub>O content at the entrance to the catalyst bed and an additional degradation of the N<sub>2</sub>O content of the gas in the second catalyst bed by at least 30 % in relation to the N<sub>2</sub>O content at the entrance to the second catalyst bed. The first reaction zone is used to degrade the N<sub>2</sub>O and the second reaction zone reduces the NO<sub>x</sub> and breaks down at least part of the remaining N<sub>2</sub>O. The inventive device comprises at least one radially traversed catalyst bed.

(57) Zusammenfassung: Das Verfahren umfasst das Leiten des N<sub>2</sub>O und NO<sub>x</sub> enthaltenden Gases über eine Folge zweier Katalysatorbetten enthaltend einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe, die Zugabe eines Reduktionsmittels für NO<sub>x</sub> zwischen den Katalysatorbetten, das Einstellen einer Temperatur von weniger als 500 °C im ersten und zweiten Katalysatorbett, das Einstellen eines Gasdruckes von mindestens 2 bar in den beiden Katalysatorbetten, und die Auswahl einer solchen Raumgeschwindigkeit im ersten und zweiten Katalysatorbett, so dass im ersten Katalysatorbett ein Abbau des N<sub>2</sub>O-Gehalts des Gases um höchstens bis zu 90 %, bezogen auf den N<sub>2</sub>O

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 03/105998 A1



(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

Gehalt am Eingang des ersten Katalysatorbettes, erfolgt, und dass im zweiten Katalysatorbett ein weiterer Abbau des  $N_2O$ -Gehalts des Gases um mindestens 30 %, bezogen auf den  $N_2O$  Gehalt am Eingang des zweiten Katalysatorbettes, erfolgt. Die erste Reaktionszone dient zum Abbau von  $N_2O$  und in der zweiten Reaktionszone wird das  $NO_x$  reduziert und zumindest ein Teil des verbliebenen  $N_2O$  wird zersetzt. Die beschriebene Vorrichtung umfasst mindestens ein radial durchströmtes Katalysatorbett.

## Beschreibung

5

Verfahren und Vorrichtung zur Verringerung des Gehaltes an  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  in Gasen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verringerung Gehaltes an Stickoxiden in Gasen, insbesondere in Prozess- und Abgasen, sowie eine daran angepasste Vorrichtung.

Bei vielen Prozessen, wie z.B. Verbrennungsprozessen oder bei der industriellen Herstellung von Salpetersäure resultiert ein mit Stickstoffmonoxid  $\text{NO}$ , Stickstoffdioxid  $\text{NO}_2$  (zusammen bezeichnet als  $\text{NO}_x$ ) sowie Lachgas  $\text{N}_2\text{O}$  beladenes Abgas. Während  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  seit langem als Verbindungen mit ökotoxischer Relevanz bekannt sind (Saurer Regen, Smog-Bildung) und weltweit Grenzwerte für deren maximal zulässige Emissionen festgelegt sind, rückt in den letzten Jahren in zunehmenden Maße auch Lachgas in den Focus des Umweltschutzes, da dieses in nicht unerheblichem Maße zum Abbau von stratosphärischem Ozon und zum Treibhauseffekt beiträgt. Es besteht daher aus Gründen des Umweltschutzes ein dringender Bedarf an technischen Lösungen, die Lachgasemissionen zusammen mit den  $\text{NO}_x$ -Emissionen zu beseitigen.

Zur separaten Beseitigung von  $\text{N}_2\text{O}$  einerseits und andererseits sind bereits zahlreiche Möglichkeiten bekannt.

Bei der  $\text{NO}_x$ -Reduktion ist die selektive katalytische Reduktion (SCR) von  $\text{NO}_x$  mittels Ammoniak in Gegenwart vanadiumhaltiger  $\text{TiO}_2$ -Katalysatoren hervorzuheben (vgl. etwa G. Ertl, H. Knözinger J. Weitkamp: Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 4, Seiten 1633-1668, VCH Weinheim (1997)). Diese kann je nach Katalysator bei Temperaturen von ca.  $150^\circ\text{C}$  bis ca.  $450^\circ\text{C}$  ablaufen und ermöglicht einen  $\text{NO}_x$ -Abbau von mehr als 90%. Sie ist die meist genutzte Variante der  $\text{NO}_x$ -Minderung aus Abgasen industrieller Prozesse.

35

Auch auf Basis von Zeolith-Katalysatoren finden sich Verfahren zur Reduktion von  $\text{NO}_x$ , die unter Verwendung verschiedenster Reduktionsmittel ablaufen. Neben Cu-ausgetauschten Zeolithen (vergl. z.B. EP-A-0914866) scheinen vor allem eisenhaltige Zeolithe für praktische Anwendung von Interesse.

So beansprucht US-A- 4,571,329 ein Verfahren zur Reduktion von  $\text{NO}_x$  in einem Gas, welches zu mindestens 50% aus  $\text{NO}_2$  besteht, mittels Ammoniak in Gegenwart eines Fe-Zeolithen. Das Verhältnis von  $\text{NH}_3$  zu  $\text{NO}_2$  beträgt mindestens 1,3. Gemäß des hier beschriebenen Verfahrens sollen  $\text{NO}_x$ -enthaltende Gase mit Ammoniak reduziert werden, ohne dass es zur Bildung von  $\text{N}_2\text{O}$  als Nebenprodukt kommt.

US 5,451,387 beschreibt ein Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von  $\text{NO}_x$  mit  $\text{NH}_3$  über eisenausgetauschten Zeolithen, welches bei Temperaturen um  $400^\circ\text{C}$  arbeitet.

Im Unterschied zur  $\text{NO}_x$ - Minderung in Abgasen, die seit vielen Jahren in der Technik etabliert ist, existieren zur  $\text{N}_2\text{O}$ -Beseitigung nur wenige technische Prozesse, die zumeist auf einen thermischen oder katalytischen Abbau des  $\text{N}_2\text{O}$  abzielen. Eine Übersicht über die Katalysatoren, deren prinzipielle Eignung zum Abbau und zur Reduktion von Lachgas nachgewiesen wurde, gibt Kapteijn et al. (Kapteijn F. et al., Appl. Cat. B: Environmental 9 (1996) 25-64).

Als besonders geeignet erscheinen wiederum Fe- und Cu-Zeolith-Katalysatoren, die entweder eine reine Zersetzung des  $\text{N}_2\text{O}$  in  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  bewirken (US-A-5,171,553), oder auch zur katalytischen Reduktion des  $\text{N}_2\text{O}$  mit Hilfe von  $\text{NH}_3$  oder Kohlenwasserstoffen zu  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{CO}_2$  dienen.

So wird in JP-A-07 060 126 ein Verfahren zur Reduktion von  $\text{N}_2\text{O}$  mit  $\text{NH}_3$  in Gegenwart von eisenhaltigen Zeolithen vom Pentasil-Typ bei Temperaturen von  $450^\circ\text{C}$  beschrieben. Der mit diesem Verfahren erreichbare  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau liegt bei 71%.

Mauvezin et al. geben in Catal. Lett. 62 (1999) 41-44 eine diesbezügliche Übersicht über die Eignung verschiedener, eisenausgetauschter Zeolithe vom Typ MOR, MFI,

BEA, FER, FAU, MAZ und OFF. Danach kann eine mehr als 90%ige  $\text{N}_2\text{O}$ -Reduktion durch  $\text{NH}_3$ -Zugabe unterhalb von  $500^\circ\text{C}$  nur im Falle von Fe-BEA erreicht werden.

5 Neben den zuvor genannten Verfahren zur separaten Beseitigung von  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$  existieren aber auch Verfahren zur kombinierten Beseitigung, die unter Verwendung eines einzigen Katalysators ablaufen können.

10 Aus der WO-A-00/48715 ist ein Verfahren bekannt, bei dem ein  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  enthaltendes Abgas bei Temperaturen zwischen  $200$  und  $600^\circ\text{C}$  über einen Eisen-Zeolith-Katalysator vom Typ Beta (= Typ BEA) geleitet wird, wobei das Abgas außerdem  $\text{NH}_3$  in einem Mengenverhältnis zwischen  $0,7$  und  $1,4$  bezogen auf die Gesamtmenge an  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  enthält.  $\text{NH}_3$  dient hier als Reduktionsmittel sowohl für  $\text{NO}_x$  als auch für  $\text{N}_2\text{O}$ . Das Verfahren arbeitet zwar bei Temperaturen von kleiner als  $500^\circ\text{C}$ , besitzt aber wie das vorgenannte Verfahren den prinzipiellen Nachteil,  
15 dass zur Beseitigung des  $\text{N}_2\text{O}$  Gehaltes eine in etwa äquimolare Menge an Reduktionsmittel (hier  $\text{NH}_3$ ) benötigt wird.

20 Aus der WO-A-01/51,181 ist ein Verfahren zur Beseitigung von ein  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  bekannt, worin ein Prozess- oder Abgas durch zwei Reaktionszonen geleitet, die mit Eisen beladene Zeolithe als Katalysatoren enthalten. In der ersten Reaktionszone wird dabei  $\text{N}_2\text{O}$  abgebaut, zwischen der ersten und der zweiten Reaktionszone wird dem Gasgemisch Ammoniak zugesetzt und in der zweiten Reduktionszone wird  $\text{NO}_x$  reduziert.

25 Es wurde jetzt überraschenderweise gefunden, dass die Effektivität des oben genannten Verfahrens deutlich gesteigert werden kann, wenn die Minderung des  $\text{N}_2\text{O}$ -Gehaltes bis zum gewünschten Abbaugrad nicht alleinig in der ersten Reaktionszone erfolgt, sondern auch die Reaktionszone der  $\text{NO}_x$ -Reduktion zur  $\text{N}_2\text{O}$ -Minderung genutzt werden kann. Dieses wurde möglich, seitdem überraschend  
30 festgestellt wurde, dass bei Verwendung von Eisen-beladenen Zeolith-Katalysatoren eine simultane  $\text{NO}_x$ -Reduktion (z.B. mittels  $\text{NH}_3$ ) und  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung möglich ist. Der Beitrag zur  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung in der zweiten Reaktionsstufe ist dann besonders

groß, wenn das Verfahren bei erhöhten Drucken, d.h. bei Drucken oberhalb von 2 bar, vorzugsweise oberhalb von 4 bar betrieben wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein einfaches, aber wirtschaftliches Verfahren zur Verfügung zu stellen, das gute Umsätze sowohl für den  $\text{NO}_x$ - als auch für den  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau liefert, sich durch minimale Betriebs- und Investitionskosten auszeichnet. Zu ersteren zählen neben der Energie zur Einstellung der notwendigen Betriebstemperatur der Verbrauch an Reduktionsmittel sowie Energieverluste durch Strömungswiderstände im Katalysatorbett (Druckverluste). Die Investitionskosten werden wesentlich bestimmt durch die benötigten Mengen an Katalysator und die damit verbundenen Apparatvolumina.

Zusätzlich besteht das Problem der Einbringung des Reduktionsmittels, welches mit dem zu behandelnden Gasstrom innig gemischt werden muss, um einem möglichst hohen Wirkungsgrad des Reduktionsmittels zu gewährleisten (Vermeidung von Schlupf und Nebenreaktionen). Der hierzu notwendige Mischer sollte aus aufstellungstechnischen und wirtschaftlichen Erwägungen möglichst platzsparend angeordnet sein.

Diese Aufgaben werden durch das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Minderung des Gehalts von  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  in Gasen, insbesondere in Prozessgasen und Abgasen, umfassend die Massnahmen:

- a) Leiten des  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$  enthaltenden Gases über eine Folge zweier Katalysatorbetten enthaltend einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe,
- b) Zugabe eines Reduktionsmittels für  $\text{NO}_x$  zwischen den Katalysatorbetten,
- c) Einstellen einer Temperatur von weniger als  $500^\circ\text{C}$  im ersten Katalysatorbett und zweiten Katalysatorbett,

- d) Einstellen eines Gasdruckes von mindestens 2 bar in den beiden Katalysatorbetten,
- e) Auswahl einer solchen Raumgeschwindigkeit im ersten und zweiten Katalysatorbett, so dass im ersten Katalysatorbett ein Abbau des  $\text{N}_2\text{O}$ -Gehalts des Gases um höchstens bis zu 90%, bezogen auf den  $\text{N}_2\text{O}$ -Gehalt am Eingang des ersten Katalysatorbettes, erfolgt, und dass im zweiten Katalysatorbett ein weiterer Abbau des  $\text{N}_2\text{O}$ -Gehalts des Gases um mindestens 30%, bezogen auf den  $\text{N}_2\text{O}$ -Gehalt am Eingang des zweiten Katalysatorbettes, erfolgt.

Im ersten Katalysatorbett zur reinen  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung beschleunigt dabei das noch im Gas vorhandene  $\text{NO}_x$  erwartungsgemäß die gewünschte  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung durch eine aktivierende Wirkung, wie diese für unterschiedliche  $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_x$ -Verhältnisse von Kögel et al. in Catal. Comm. 2 (2001)273-6 beschrieben wurde.

Aber auch im zweiten Katalysatorbett kann ein merklicher  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau durch Zersetzung in Stickstoff und Sauerstoff erreicht werden. Dies war überraschend, da zum einen der  $\text{NO}_x$ -Gehalt, welcher die  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung aktiviert, durch Zugabe des Reduktionsmittels reduziert wird und zum anderen erwartet wurde, dass das zugesetzte Reduktionsmittel intermediär auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert und damit die aktiven Zentren zur  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung blockiert.

Unter den gewählten Verfahrensbedingungen, also den erhöhten Drücken und insbesondere einem reduzierten Verhältnis  $\text{NH}_3/\text{NO}_x$  kommen diese Einflüsse aber offenbar nicht zum Tragen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es damit, sowohl die Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}$ , als auch die Reduktion von  $\text{NO}_x$  bei einer niedrigen Betriebstemperatur und wirtschaftlichen Raumgeschwindigkeiten durchzuführen und gleichzeitig hohe Abbauraten von  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$  zu erzielen.

Unter dem Begriff Raumgeschwindigkeit ist dabei der Quotient aus Volumenanteilen Gasgemisch (gemessen bei 0 °C und 1,014 bara) pro Stunde bezogen auf einen

Volumenanteil Katalysator zu verstehen. Die Raumgeschwindigkeit kann somit über den Volumenstrom des Gases und/oder über die Katalysatormenge eingestellt werden.

5 Das mit Stickstoffoxiden beladene Gas wird üblicherweise mit einer Raumgeschwindigkeit von 200 bis 200.000 h<sup>-1</sup>, vorzugsweise von 5.000 bis 100.000 h<sup>-1</sup>, insbesondere von 5.000 bis 50.000 h<sup>-1</sup>, bezogen auf das addierte Katalysatorvolumen beider Katalysatorbetten, über den Katalysator geleitet.

10 Nach Verlassen des ersten Katalysatorbettes liegt der Gehalt an N<sub>2</sub>O nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise oberhalb von 200 ppm, insbesondere oberhalb von 300 ppm. Im ersten Katalysatorbett erfolgt eine höchstens 90 %ige, vorzugsweise höchstens 80%ige Minderung des zu Beginn des ersten Katalysatorbettes vorhandenen N<sub>2</sub>O-Gehaltes.

15 Nach dem Verlassen des ersten Katalysatorbettes wird das N<sub>2</sub>O und NO<sub>x</sub> enthaltende Gas zunächst mit einem gasförmigen Reduktionsmittel, vorzugsweise mit NH<sub>3</sub>, gemischt und anschließend zum gleichzeitigen Abbau von N<sub>2</sub>O (durch Zersetzung) und NO<sub>x</sub> (durch Reduktion) bei einer Temperatur von vorzugsweise  
20 weniger als 450°C mit der ausgewählten Raumgeschwindigkeit über den Katalysator geleitet.

Im zweiten Katalysatorbett erfolgt eine zusätzliche mindestens 30 %ige, vorzugsweise mindestens 40%ige Minderung des zu Beginn des zweiten  
25 Katalysatorbettes vorhandenen N<sub>2</sub>O-Gehaltes.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kommen im ersten und zweiten Katalysatorbett eisenhaltige Zeolithe zum Einsatz. Dabei kann es sich um unterschiedliche Katalysatoren in den jeweiligen Katalysatorbetten oder bevorzugt  
30 um den gleichen Katalysator handeln.

Bei einer räumlichen Trennung der Katalysatorbetten ist es möglich, die Temperatur des zweiten Katalysatorbettes bzw. des hierin eintretenden Gastromes durch



Wärmeabfuhr oder -zufuhr so einzustellen, dass sie niedriger oder höher als die des ersten Katalysatorbettes ist.

Die Temperatur des Gasstromes im ersten Katalysatorbett, in dem nur das  $N_2O$  abgebaut wird, sowie im zweiten Katalysatorbett, in dem  $N_2O$  und  $NO_x$  abgebaut werden, liegt erfindungsgemäß unterhalb von  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise im Bereich von  $250$  bis  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , insbesondere bei  $300$  bis  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , und ganz besonders bevorzugt bei  $350$  bis  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Temperatur im zweiten Katalysatorbett entspricht bevorzugt der Temperatur im ersten Katalysatorbett. Die Temperatur im Katalysatorbett lässt sich zweckmässigerweise als arithmetischer Mittelwert der Temperatur des Gasstromes am Ein- und Austritt des Katalysatorbettes bestimmen.

Die Wahl der Betriebstemperatur ist dabei ebenso wie gewählten Raumgeschwindigkeiten bestimmt durch den gewünschten Abbaugrad an  $N_2O$ .

Vorzugsweise erfolgen die Auswahl von Temperatur, Volumenstrom und Katalysatormenge im ersten Katalysatorbett derart, dass dort höchstens  $90\%$ , vorzugsweise höchstens  $80\%$  und ganz besonders bevorzugt höchstens  $70\%$  des zu Beginn des ersten Katalysatorbettes vorhandenen  $N_2O$  zersetzt werden.

Vorzugsweise erfolgen die Auswahl von Temperatur, Volumenstrom und Katalysatormenge im zweiten Katalysatorbett derart, dass dort ein weiterer Abbau des  $N_2O$ -Gehalts des Gases um mindestens  $30\%$ , bezogen auf den  $N_2O$  Gehalt am Eingang des zweiten Katalysatorbettes, erfolgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei einem erhöhten Druck von mindestens  $2$  bar, vorzugsweise mindestens  $3$  bar, ganz besonders bevorzugt von  $4$  bis  $25$  bar durchgeführt. Die Einspeisung des Reduktionsmittels zwischen dem ersten und dem zweiten Katalysatorbett, d.h. hinter dem ersten und vor dem zweiten Katalysatorbett, erfolgt durch eine geeignete Vorrichtung, wie z.B. einem entsprechenden Druckventil oder entsprechend ausgestalteten Düsen.

In der ersten Reaktionszone wird im allgemeinen eine relativ niedrige Wasserkonzentration bevorzugt, da ein sehr hoher Wassergehalt hohe Betriebstemperaturen (z.B.  $>500^{\circ}\text{C}$ ) erforderlich machen würde. Diese könnte je nach eingesetztem Zeolithyp und Betriebsdauer die hydrothermalen Stabilitätsgrenzen des Katalysators überschreiten. Allerdings spielt hier der  $\text{NO}_x$ -Gehalt eine entscheidende Rolle, da dieser die Deaktivierung durch Wasser aufheben kann.

Für die  $\text{NO}_x$ -Reduktion in der zweiten Reaktionszone spielt ein hoher Wassergehalt eine untergeordnete Rolle, da hier bereits bei relativ niedrigen Temperaturen hohe  $\text{NO}_x$ -Abbauraten erzielt werden.

Das Reduktionsmittel wird in einer solchen Menge zugesetzt, wie zur Reduktion des  $\text{NO}_x$  benötigt wird. Darunter wird im Rahmen dieser Beschreibung diejenige Menge an Reduktionsmittel verstanden, die notwendig ist, um den Anteil des  $\text{NO}_x$  im Gasgemisch vollständig oder bis zur gewünschten Endkonzentration zu reduzieren, ohne dass eine merkliche Reduktion des  $\text{N}_2\text{O}$  stattfindet.

Als Reduktionsmittel im Sinne der Erfindung können solche Stoffe eingesetzt werden, die eine hohe Aktivität und Selektivität zur Reduktion von  $\text{NO}_2$  aufweisen und deren Selektivität und Aktivität unter den gewählten Reaktionsbedingungen größer ist als zur möglichen Reduktion von  $\text{N}_2\text{O}$ .

Als Reduktionsmittel im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Ammoniak oder deren Gemische, wie z.B. Synthesegas, einsetzbar. Besonders bevorzugt wird Ammoniak oder Stoffe, die bei Einbringung Ammoniak freisetzen, wie Harnstoff oder Ammoniumcarbamat.

Die zugesetzte Menge an Reduktionsmittel darf dabei nicht nennenswert größer sein, als bei den gewählten Reaktionsbedingungen zur Reduktion von  $\text{NO}_x$  erforderlich ist.

Im Falle von Ammoniak als Reduktionsmittel verwendet man, je nach dem gewünschten Grad des Abbaus des  $\text{NO}_x$ -Gehaltes, bis zu maximal 1,2,

vorzugsweise 1,0 bis 1,2 molare Anteile an Ammoniak, bezogen auf einen molaren Anteil an  $\text{NO}_x$ . Ist ein geringerer Abbaugrad von  $\text{NO}_x$  gewünscht, so beträgt die Menge an molaren Anteilen von Ammoniak maximal  $1,2 \cdot y$ , bezogen auf einen molaren Anteil an  $\text{NO}_x$ ; dabei ist  $y$  der prozentuale Anteil des  $\text{NO}_x$  der in der Reduktion verbraucht werden soll.

Bei Auswahl geeigneter Katalysatoren und Verfahrensbedingungen wirkt das zugesetzte  $\text{NH}_3$  nicht als Reduktionsmittel für  $\text{N}_2\text{O}$ , sondern reduziert selektiv das im Abgas enthaltene  $\text{NO}_x$ .

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es damit, die Beseitigung von  $\text{N}_2\text{O}$  und von  $\text{NO}_x$  bei einer niedrigen Betriebstemperatur mit geringem Verbrauch an gasförmigen Reduktionsmittel, wie  $\text{NH}_3$ , durchzuführen, was mit den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren bis dahin nicht möglich war.

Dieses ist insbesondere dann von großem Vorteil, wenn große Mengen an  $\text{N}_2\text{O}$  beseitigt werden sollen.

Auch die Art der Einbringung des gasförmigen Reduktionsmittels in den zu behandelnden Gasstrom ist im Sinne der Erfindung frei gestaltbar, solange dieses in Stromrichtung vor dem zweiten Katalysatorbett erfolgt. Sie kann zum Beispiel in der Eintrittsleitung vor dem Behälter für das zweite Katalysatorbett oder unmittelbar vor dem Katalysatorbett erfolgen. Das Reduktionsmittel kann in Form eines Gases oder auch einer Flüssigkeit bzw. wässrigen Lösung eingebracht werden, die im zu behandelnden Gasstrom verdampft.

Erfindungsgemäß verwendete Katalysatoren enthalten im wesentlichen, vorzugsweise > 50 Gew%, insbesondere > 70 Gew.% eines oder mehrerer mit Eisen beladener Zeolithe. So kann beispielsweise neben einem Fe-ZSM-5 Zeolith ein weiterer Eisen enthaltender Zeolith, wie z.B. ein eisenhaltiger Zeolith des MFI-, oder FER-Typs, in dem erfindungsgemäß verwendeten Katalysator enthalten sein.

Darüber hinaus kann der erfindungsgemäß verwendete Katalysator weitere dem Fachmann bekannte Zusatzstoffe, wie z.B. Bindemittel enthalten.

Erfindungsgemäß verwendete Katalysatoren basieren vorzugsweise auf Zeolithen, in die durch einen Festkörper-Ionenaustausch Eisen eingebracht wurde. Üblicherweise geht man hierfür von den kommerziell erhältlichen Ammonium-Zeolithen (z.B.  $\text{NH}_4$ -ZSM-5) und den entsprechenden Eisensalzen (z.B.  $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$ ) aus und mischt diese auf mechanischem Wege intensiv miteinander in einer Kugelmühle bei Raumtemperatur. (Turek et al.; Appl. Catal. 184, (1999) 249-256; EP-A-0 955 080).

Auf diese Literaturstellen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen. Die erhaltenen Katalysatorpulver werden anschließend in einem Kammerofen an der Luft bei Temperaturen im Bereich von 400 bis 600°C kalziniert. Nach dem Kalzinieren werden die eisenhaltigen Zeolithe in destilliertem Wasser intensiv gewaschen und nach Abfiltrieren des Zeolithen getrocknet. Abschließend werden die so erhaltenen eisenhaltigen Zeolithe mit den geeigneten Bindemitteln versetzt und gemischt und beispielsweise zu zylindrischen Katalysatorkörpern extrudiert. Als Bindemittel eignen sich alle üblicherweise verwendeten Binder, die gebräuchlichsten sind hierbei Aluminiumsilikate wie z.B. Kaolin.

Gemäß der vorliegenden Erfindung sind die verwendbaren Zeolithe mit Eisen beladen. Der Eisengehalt kann dabei bezogen auf die Masse an Zeolith bis zu 25% betragen, vorzugsweise jedoch 0,1 bis 10%.

Vorzugsweise handelt es sich um mit Eisen beladene Zeolithe vom Typ MFI, BEA, FER, MOR, FAU und/oder MEL, insbesondere vom Typ ZSM-5.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden zumindest im zweiten Katalysatorbett mit Eisen beladene Zeolithe verwendet, deren Kristallstruktur keine Poren bzw. Kanäle mit kristallographischen Durchmessern größer gleich 7,0 Ångstrom aufweist.

Dazu zählen mit Eisen beladene Zeolithe vom Typ MFI, FER und/oder MEL, insbesondere vom Typ ZSM-5.

Im erfindungsgemäßen Verfahren ist auch der Einsatz solcher Zeolithe eingeschlossen, in welchen das Gitteraluminium teilweise durch ein oder mehrere Elemente isomorph substituiert ist, beispielsweise durch ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus B, Be, Ga, Fe, Cr, V, As, Sb und Bi ersetzt ist. Ebenso  
5 eingeschlossen ist der Einsatz von Zeolithen, bei denen das Gittersilicium durch ein oder mehrere Elemente isomorph substituiert ist, beispielsweise durch ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus Ge, Ti, Zr und Hf ersetzt ist.

10 Genaue Angaben zum Aufbau oder Struktur der erfindungsgemäß eingesetzten Zeolithe werden im Atlas of Zeolite Structure Types, Elsevier, 4<sup>th</sup> revised Edition 1996, gegeben, auf den hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Ganz besonders bevorzugt kommen im erfindungsgemäßen Verfahren die weiter oben definierten Zeolith-Katalysatoren zum Einsatz, die mit Wasserdampf behandelt worden sind („gesteamte“ Katalysatoren). Durch eine derartige Behandlung wird das  
15 Gitter des Zeolithen dealuminiert; diese Behandlung ist dem Fachmann an sich bekannt. Überraschenderweise zeichnen sich diese hydrothermal behandelte Zeolith-Katalysatoren im erfindungsgemäßen Verfahren durch eine besonders hohe Aktivität aus.

20 Bevorzugt werden hydrothermal behandelte Zeolith-Katalysatoren eingesetzt, die mit Eisen beladen worden sind und bei denen das Verhältnis von Extra-Gitter-Aluminium zu Gitter-Aluminium mindestens 1 : 2 beträgt, vorzugsweise 1:2 bis 20:1 beträgt.

25 Der Wassergehalt des Reaktionsgases liegt vorzugsweise im Bereich von <25 Vol.%, insbesondere im Bereich <15 Vol.%. Ein niedriger Wassergehalt ist im allgemeinen zu bevorzugen.

30 Im allgemeinen wird eine relativ niedrige Wasserkonzentration bevorzugt, da höhere Wassergehalte höhere Betriebstemperaturen erforderlich machen würden. Diese könnte je nach eingesetztem Zeolithtyp und Betriebsdauer die hydrothermalen Stabilitätsgrenzen des Katalysators überschreiten und ist somit dem jeweils gewählten Einzelfall anzupassen.

Auch die Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  sowie von anderen desaktivierenden Bestandteilen des Reaktionsgases, die dem Fachmann bekannt sind, sollten nach Möglichkeit minimiert werden, da sich diese negativ auf den  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau auswirken würden.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet auch in Gegenwart von  $\text{O}_2$ , da die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren entsprechende Selektivitäten aufweisen, die bei Temperaturen  $< 500^\circ\text{C}$  eine Reaktion des gasförmigen Reduktionsmittels, wie  $\text{NH}_3$ , mit  $\text{O}_2$  unterdrücken.

10 All diese Einflussfaktoren, sowie die gewählte Katalysatorbelastung d.h. Raumgeschwindigkeit sind bei der Wahl der geeigneten Betriebstemperatur der Reaktionszone zu berücksichtigen.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren kann besonders bei der Salpetersäureproduktion, bei Kraftwerksabgasen oder bei Gasturbinen zum Einsatz kommen. In diesen Prozessen fallen stickoxidhaltige Prozeß- und Abgase an, die mit Hilfe des hier aufgezeigten Verfahrens kostengünstig entstickt werden können. Das erfindungsgemäße Verfahren wird zweckmäßigerweise im Restgas der Salpetersäureproduktion nach dem Absorptionsturm eingesetzt.

20 Die Ausführung der Katalysatorbetten ist im Sinne der Erfindung frei gestaltbar. So kann beispielsweise der Katalysator oder die Katalysatoren in einem axial oder vorzugsweise radial durchströmten Katalysatorbett angeordnet sein, die in einem oder mehreren Behältern untergebracht sind.

25 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin eine Vorrichtung zur Minderung des Gehalts von  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  in Gasen, insbesondere in Prozessgasen und Abgasen, umfassend:

30 A) zwei hintereinander geschaltete Katalysatorbetten enthaltend einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe, welche von dem  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  enthaltenden Gas durchströmt werden,

- B) eine zwischen den Katalysatorbetten angeordnete Vorrichtung zur Einbringung eines gasförmigen Reduktionsmittels in den Strom des  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  enthaltenden Gases, wobei
- C) mindestens eines der Katalysatorbetten von dem  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  enthaltenden Gas radial durchströmt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind beide Katalysatorbetten in einem Behälter angeordnet, was die Apparatkosten deutlich senkt.

Erfindungsgemäß wird mindestens ein Katalysatorbett, bevorzugt beide Katalysatorbetten, vom zu reinigenden Gas radial durchströmt, was einen deutlich geminderten Druckverlust verursacht.

Die radial durchströmten Katalysatorbetten sind beispielsweise in der Form von Hohlzylindern ausgestaltet, können aber auch andere Formen aufweisen. Die radial durchströmten Katalysatorbetten können übereinander angeordnet sein oder es kann eine Kombination von axial und radial durchströmten Katalysatorbetten gewählt werden. Dabei ist durch geeignet angebrachte Trennflächen zwischen den Katalysatorbetten der Weg des Gases so vorzugeben, dass zunächst das erste und sodann das zweite Katalysatorbett durchströmt wird.

Im Fall von radial durchströmten Katalysatorbetten können diese auch in Form von konzentrisch ineinander angeordneten Hohlzylindern vorliegen. Auch bei dieser Ausführungsform ist darauf zu achten, dass durch geeignet angebrachte Trennflächen zwischen den Katalysatorbetten der Weg des Gases so vorgegeben wird, dass zunächst das erste und sodann das zweite Katalysatorbett durchströmt wird.

Die Strömungsrichtung des Gases kann im Radialkorbreaktor von innen nach außen oder von außen nach innen verlaufen.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegen zwei radial durchströmte Katalysatorbetten, beispielsweise in Form von zwei Hohlzylindern, mit

verschiedenen Abmessungen vor, wobei das Außenmaß des einen Katalysatorbettes kleiner ist als das Innenmaß des anderen Katalysatorbettes und beide Katalysatorbetten konzentrisch zueinander angeordnet sind, und wobei durch geeignet angebrachte Trennflächen zwischen den Katalysatorbetten der Weg des Gases so vorgegeben wird, dass zunächst das erste und sodann das zweite Katalysatorbett durchströmt wird.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung wird das Gas nach Durchströmung des ersten Katalysatorbettes in einen Mischer geleitet, der vorzugsweise im Zentrum der Vorrichtung angeordnet ist, und bei der eine Zuleitung für Reduktionsmittel vorgesehen ist, die in den Raum hinter dem ersten Katalysatorbett und vor oder vorzugsweise in den Mischer mündet, und wobei das zu reinigende Gas nach Verlassen des Mixers durch das zweite Katalysatorbett geleitet wird.

Der Mischer dient zur innigen Verteilung des Reduktionsmittels im Gasstrom. Der Mischer ist im Sinne der Erfindung frei gestaltbar, beispielsweise als statischer Mischer mit entsprechenden Einbauten oder als dynamischer Mischer. Auch die einfachste Form eines vorzugsweise turbulent durchströmten Rohres ist als Mischer im Sinne der Erfindung anzusehen.

Figuren 1 bis 6 beschreiben bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Vorrichtung im Längsschnitt.

Figur 1 stellt eine erfindungsgemäße Vorrichtung mit Gaseintritt (1) und Gasaustritt (2) dar. Im oberen, dem Gaseintritt (1) zugewandten Innenraum ist das erste Katalysatorbett in Form eines Hohlzylinders (4) angeordnet und befindet sich auf einer Trennwand, die den Raum der Vorrichtung in zwei Hälften aufteilt. Ferner ist die obere Seitenfläche des Hohlzylinders (4) durch eine Trennwand verschlossen. Das zu reinigende Gas strömt durch den Gaseintritt (1) und über den Ringspalt des Eintritts (7) des ersten Katalysatorbettes in den Ringspalt des Austritts (8) des ersten Katalysatorbettes radial durch das erste Katalysatorbett. Von dort strömt es in den Mischer (6), an dessen Eintrittsseite eine Eintrittsleitung (3) für das Reduktionsmittel



mündet. Mischer (6) wird durch die Trennwand geführt und das Gas strömt sodann durch den Ringspalt des Eintritts (9) des unter dem ersten Katalysatorbett (4) angeordneten zweiten Katalysatorbettes (5) in den Ringspalt des Austritts (10) des zweiten Katalysatorbettes (5) radial durch das zweite Katalysatorbett. Von dort verlässt das gereinigte Gas die Vorrichtung über den Gasaustritt (2).

Figur 2 beschreibt eine ähnliche Ausführungsform wie Figur 1 mit der Abänderung, dass das erste Katalysatorbett (4) unterhalb des zweiten Katalysatorbettes (5) angeordnet ist und dass Gaseintritt (1) und Gasaustritt (2) seitlich in der Vorrichtung angeordnet sind. Die übrigen Bezugszeichen haben die bei der Beschreibung von Figur 1 aufgeführte Bedeutung.

Figur 3 stellt eine weitere Ausführungsform der erfindungsgemäße Vorrichtung mit Gaseintritt (1) und Gasaustritt (2) dar. Erstes Katalysatorbett (4) und zweites Katalysatorbett (5) sind hier in Form von zwei konzentrisch ineinander angeordneten Hohlzylindern ausgestaltet. Das erste Katalysatorbett (4) befindet sich außerhalb einer konzentrischen Trennwand (11), die die untere Seitenfläche des Katalysatorbettes (4), die Ringspalte (7) und (8) sowie den Innenraum der Vorrichtung und die obere Seitenfläche des zweiten Katalysatorbettes (5) abschließt. Das zu reinigende Gas tritt durch den Gaseintritt (1) in die Vorrichtung ein, durchströmt das erste Katalysatorbett vom Ringspalt Eintritt (7) radial von außen nach innen in den Ringspalt Austritt (8). Von dort strömt es in den Mischer (6), an dessen Eintrittsseite eine Eintrittsleitung (3) für das Reduktionsmittel mündet. Mischer (6) mündet in den Innenraum des zweiten Katalysatorbettes (5), das nach unter durch eine Trennwand verschlossen ist. Das Gas strömt sodann durch den Ringspalt des Eintritts (9) des zweiten Katalysatorbettes (5) in den Ringspalt des Austritts (10) des zweiten Katalysatorbettes (5) radial nach außen durch das zweite Katalysatorbett. Von dort verlässt das gereinigte Gas die Vorrichtung über den Gasaustritt (2).

Figur 4 beschreibt eine ähnliche Ausführungsform wie Figur 3 mit der Abänderung, dass das erste Katalysatorbett (4) den inneren Hohlzylinder bildet und das zweite

Katalysatorbett (5) den äußeren Hohlzylinder bildet. Die übrigen Bezugszeichen haben die bei der Beschreibung von Figur 3 aufgeführte Bedeutung.

Figur 5 beschreibt eine Ausführungsform, in der ein axial und ein radial durchströmtes Katalysatorbett vorgesehen sind. Das Gas strömt über den Gaseintritt (1) axial durch das erste Katalysatorbett (4) und in den Mischer (6). In der Vorrichtung befindet sich eine Trennwand, die den Raum der Vorrichtung in zwei Hälften aufteilt. An der Eintrittsseite des Mixers (6) mündet eine Eintrittsleitung (3) für das Reduktionsmittel. Von Mischer (6) strömt das Gas in den Ringspalt des Eintritts (9) des zweiten Katalysatorbettes (5) und durch dieses radial in den Ringspalt des Austritts (10). Von dort verlässt das gereinigte Gas die Vorrichtung über den Gasaustritt (2).

Figur 6 beschreibt eine ähnliche Ausführungsform wie Figur 5 mit der Abänderung, dass das erste Katalysatorbett (4) radial und das zweite Katalysatorbett (5) axial durchströmt werden. Die übrigen Bezugszeichen haben die bei der Beschreibung von Figur 3 aufgeführte Bedeutung.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch das nachfolgende Beispiel erläutert.

Als Katalysator wurde ein mit Eisen beladener Zeolith vom Typ ZSM-5 eingesetzt. Die Herstellung des Fe-ZSM-5-Katalysators erfolgte durch Festkörper-Ionentausch ausgehend von einem kommerziell verfügbaren Zeolith in Ammonium-Form (ALSI-PENTA, SM27). Detaillierte Angaben zur Präparation können entnommen werden aus: M. Rauscher, K. Kesore, R. Mönig, W. Schwieger, A. Tißler, T. Turek: "Preparation of highly active Fe-ZSM-5 catalyst through solid state ion exchange for the catalytic decomposition of  $N_2O$ " in Appl. Catal. 184 (1999) 249-256.

Die Katalysatorpulver wurden an der Luft für 6h bei 823K kalziniert, gewaschen und über Nacht bei 383K getrocknet. Nach Zusatz entsprechender Binder folgte die Extrusion zu zylindrischen Katalysatorkörpern.

Als Vorrichtung zur Minderung des  $\text{NO}_x$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -Gehaltes kamen zwei hintereinander geschaltete Rohrreaktoren zum Einsatz, welche jeweils mit einer solchen Menge an obigem Katalysator befüllt waren, dass bezogen auf den eintretenden Gasstrom jeweils eine Raumgeschwindigkeit von  $15.000 \text{ h}^{-1}$  resultierte.

- 5 Zwischen den beiden Reaktionszonen erfolgt die Zugabe von  $\text{NH}_3$ -Gas. Die Betriebstemperatur der Reaktionszonen wurde durch Beheizung eingestellt. Die Analyse der in die Reaktoren ein- und austretenden Gasströme erfolgte mit Hilfe eines FTIR-Gasanalysators.
- 10 Bei Eingangskonzentrationen von 1.500 ppm  $\text{N}_2\text{O}$ , 350 ppm  $\text{NO}_x$ , 3.000 ppm  $\text{H}_2\text{O}$  und 1,2 %vol  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$  und einer intermediären Zugabe von  $\text{NH}_3$  resultierten bei einer einheitlichen Betriebstemperatur von  $425^\circ\text{C}$  und einem Betriebsdruck von 6,5 bar die in der folgenden Tabelle aufgelisteten Umsatzergebnisse für  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{NH}_3$

15 Tabelle

	Eingangskonzentration	Austrittskonzentration	Umsatz
$\text{N}_2\text{O}$	1.500 ppm (Reaktor 1)	540 ppm (Reaktor 1)	64 %
$\text{NO}_x$ (x=1-2)	360 ppm (Reaktor 2)	80 ppm (Reaktor 2)	78 %
$\text{NH}_3$	310 ppm <sup>)</sup> (Reaktor 2)	0 ppm (Reaktor 2)	100 %
$\text{N}_2\text{O}$	540 ppm (Reaktor 2)	190 ppm (Reaktor 2)	65 %

<sup>)</sup> zugegeben zwischen erstem und zweiten Reaktor

## Patentansprüche:

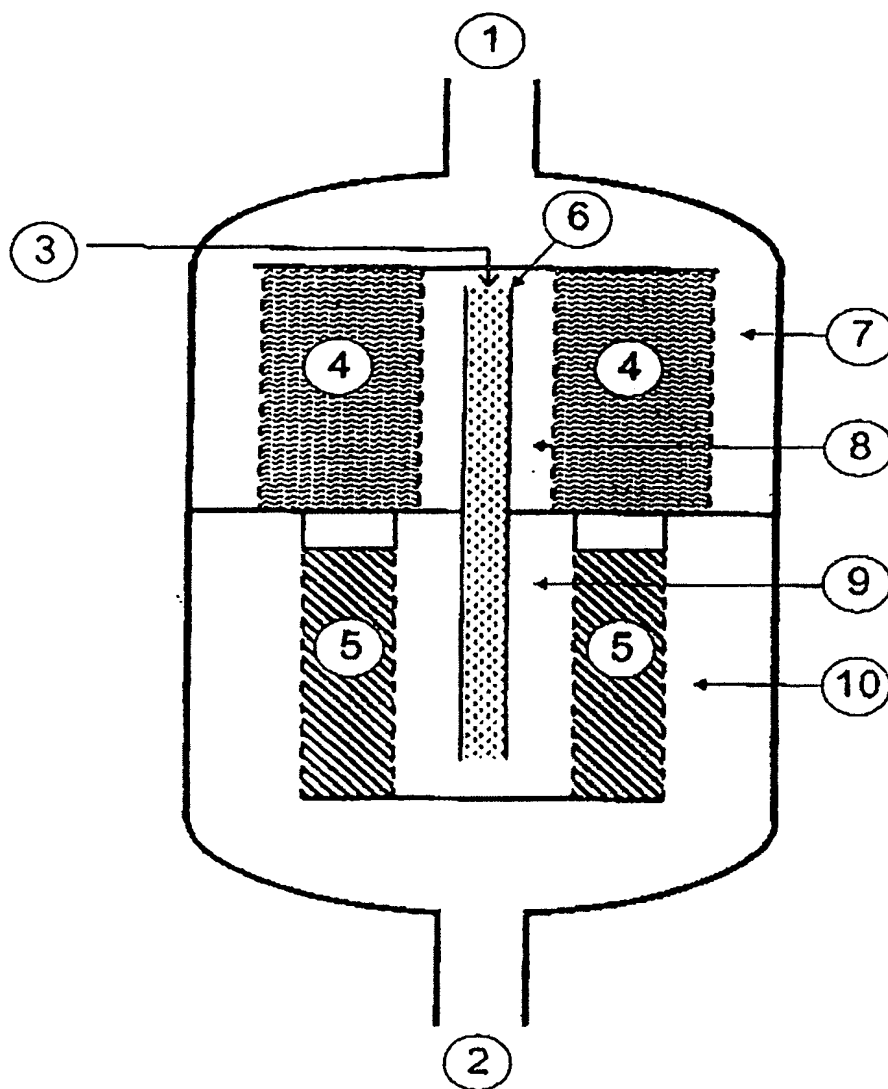
1. Verfahren zur Minderung des Gehalts von  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  in Gasen,  
insbesondere in Prozessgasen und Abgasen, umfassend die Massnahmen:
- 5
- a) Leiten des  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$  enthaltenden Gases über eine Folge zweier  
Katalysatorbetten enthaltend einen oder mehrere mit Eisen beladene  
Zeolithe,
- b) Zugabe eines Reduktionsmittels für  $\text{NO}_x$  zwischen den Katalysatorbetten,
- 10 c) Einstellen einer Temperatur von weniger als  $500^\circ\text{C}$  im ersten  
Katalysatorbett und zweiten Katalysatorbett,
- d) Einstellen eines Gasdruckes von mindestens 2 bar in den beiden  
Katalysatorbetten,
- e) Auswahl einer solchen Raumgeschwindigkeit im ersten und zweiten  
15 Katalysatorbett, so dass im ersten Katalysatorbett ein Abbau des  $\text{N}_2\text{O}$ -  
Gehalts des Gases um höchstens bis zu 90%, bezogen auf den  $\text{N}_2\text{O}$ -  
Gehalt am Eingang des ersten Katalysatorbettes, erfolgt, und dass im  
zweiten Katalysatorbett ein weiterer Abbau des  $\text{N}_2\text{O}$ -Gehalts des Gases  
um mindestens 30%, bezogen auf den  $\text{N}_2\text{O}$  Gehalt am Eingang des  
20 zweiten Katalysatorbettes, erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten und  
zweiten Katalysatorbett der gleiche Katalysator verwendet wird.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der oder die mit  
Eisen beladenen Zeolithe vom Typ MFI, BEA, FER, MOR, FAU und/oder  
MEL sind.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der mit Eisen  
30 beladene Zeolith vom Typ MFI ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Zeolith ein  
Fe-ZSM-5 ist.

6. Verfahren nach Anspruche 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei einem Druck im Bereich von 4 bis 25 bar durchgeführt wird.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel für  $\text{NO}_x$  Ammoniak verwendet wird, das in einer Menge von 1,0 bis 1,2 molaren Anteilen, bezogen auf einen molaren Anteil an abzubauenem  $\text{NO}_x$ , eingesetzt wird.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  enthaltende Gas mit einer Raumgeschwindigkeit von 5.000 bis 50.000  $\text{h}^{-1}$ , bezogen auf das addierte Katalysatorvolumen beider Katalysatorbetten über diese geleitet wird.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur in der ersten und in der zweiten Reaktionszone zwischen 350 bis 450°C liegt.
- 20 10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einem Katalysatorbett mit Eisen beladene Zeolithe eingesetzt werden, die mit Wasserdampf behandelt worden sind.
- 25 11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysatoren in mindestens einem Katalysatorbett mit Eisen beladene Zeolithe eingesetzt werden, bei denen das Verhältnis von Extra-Gitter-Aluminium zu Gitter-Aluminium mindestens 0,5 beträgt.
- 30 12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dieses in den Prozeß der Salpetersäureproduktion integriert ist.
13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dieses in den Prozeß des Betriebes einer Gasturbine integriert ist.
14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dieses in den Prozeß des Betriebes eines Kraftwerks integriert ist.

15. Vorrichtung zur Minderung des Gehalts von  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  in Gasen, insbesondere in Prozessgasen und Abgasen, umfassend:
- 5           A) zwei hintereinander geschaltete Katalysatorbetten enthaltend einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe, welche von dem  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  enthaltenden Gas durchströmt werden,
- B) eine zwischen den Katalysatorbetten angeordnete Vorrichtung zur Einbringung eines gasförmigen Reduktionsmittels in den Strom des  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  enthaltenden Gases, wobei
- 10           C) mindestens eines der Katalysatorbetten von dem  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  enthaltenden Gas radial durchströmt wird.
16. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass beide Katalysatorbetten in einem Behälter angeordnet sind.
- 15           17. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass beide Katalysatorbetten vom  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  enthaltenden Gas radial durchströmt werden.
- 20           18. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das radial durchströmte Katalysatorbett in der Form eines Hohlzylinders ausgestaltet ist.
- 25           19. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass zwei radial durchströmte Katalysatorbetten übereinander angeordnet sind oder dass eine Kombination von übereinander angeordneten axial und radial durchströmten Katalysatorbetten vorliegt, wobei durch geeignet angebrachte Trennflächen zwischen den Katalysatorbetten der Weg des Gases so vorgegeben wird, dass zunächst das erste und sodann das zweite Katalysatorbett durchströmt wird.
- 30           20. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass zwei radial durchströmte Katalysatorbetten mit verschiedenen Abmessungen vorliegen, wobei das Außenmaß des einen Katalysatorbettes kleiner ist als das

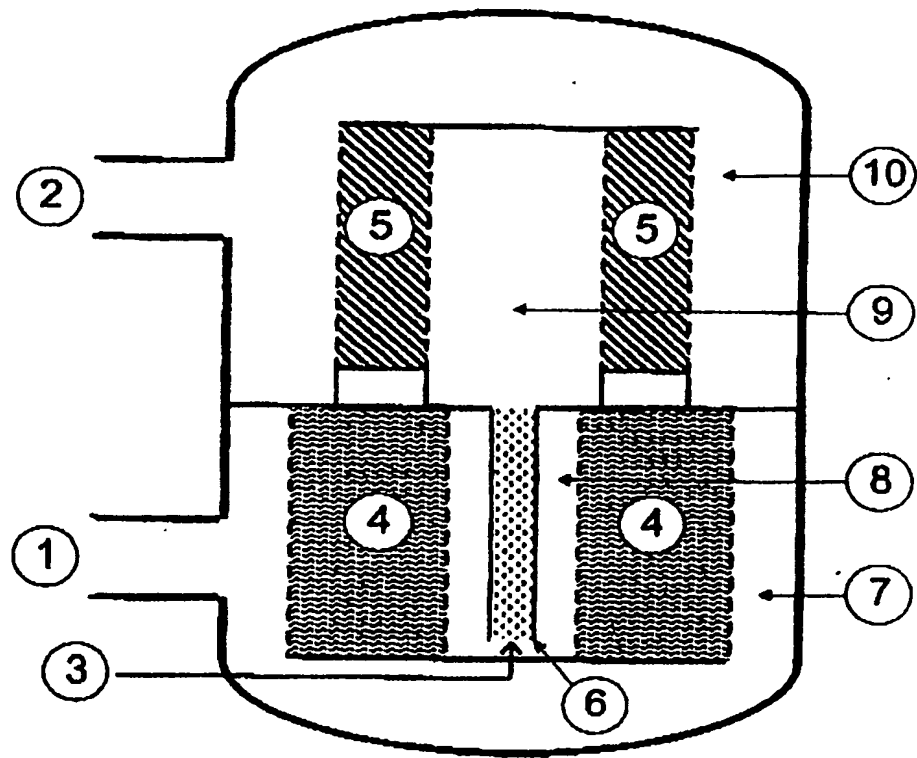
Innenmaß des anderen Katalysatorbettes und beide Katalysatorbetten konzentrisch zueinander angeordnet sind, und wobei durch geeignet angebrachte Trennflächen zwischen den Katalysatorbetten der Weg des Gases so vorgegeben wird, dass zunächst das erste und sodann das zweite Katalysatorbett durchströmt wird.

21. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Gas nach Durchströmung des ersten Katalysatorbettes in einen, vorzugsweise im Zentrum der Vorrichtung angeordneten, Mischer geleitet wird, und bei der eine Zuleitung für Reduktionsmittel vorgesehen ist, die in den Raum hinter dem ersten Katalysatorbett und vor oder vorzugsweise in den Mischer mündet, und wobei das zu reinigende Gas nach Verlassen des Mixers durch das zweite Katalysatorbett geleitet wird.
22. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Mischer als statischer Mischer oder als dynamischer Mischer ausgestaltet ist, vorzugsweise in Form eines durchströmten Rohres.

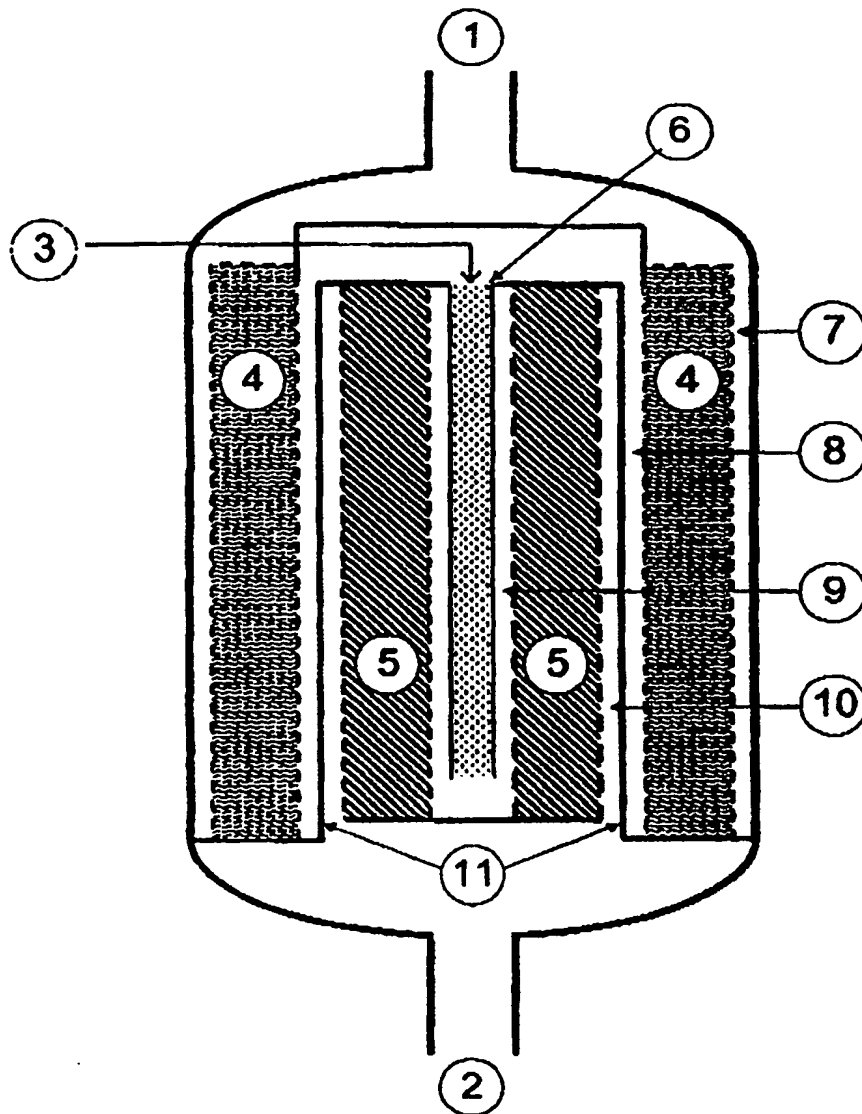


Figur 1

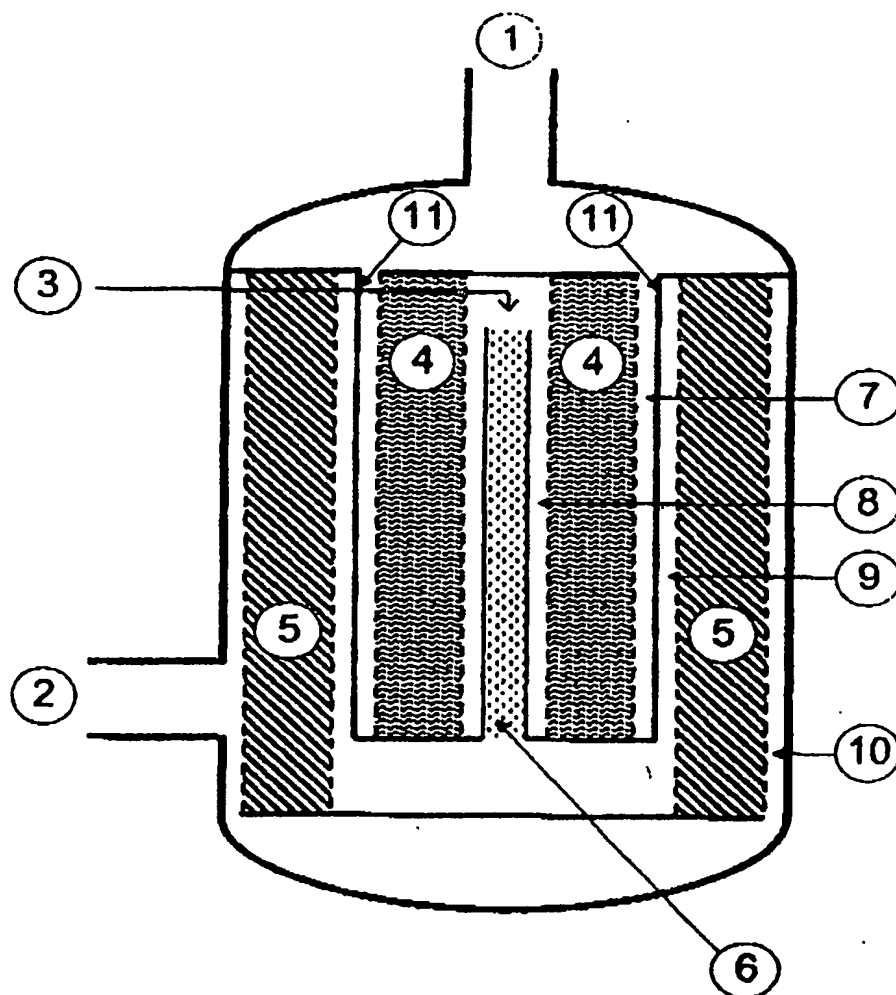




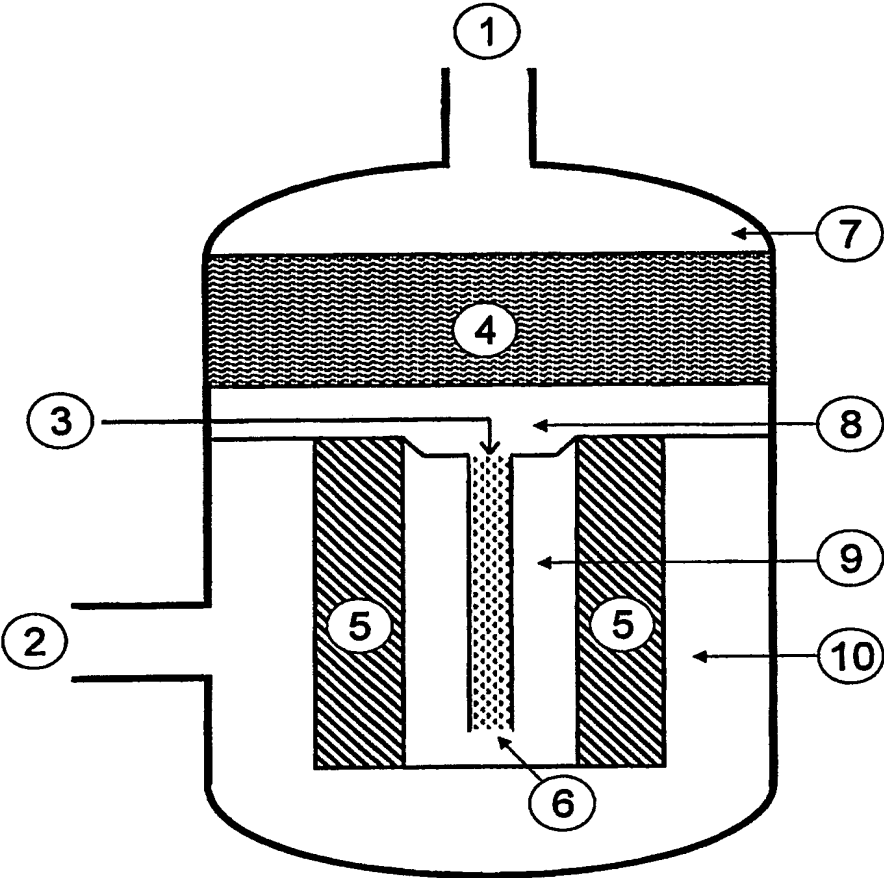
Figur 2



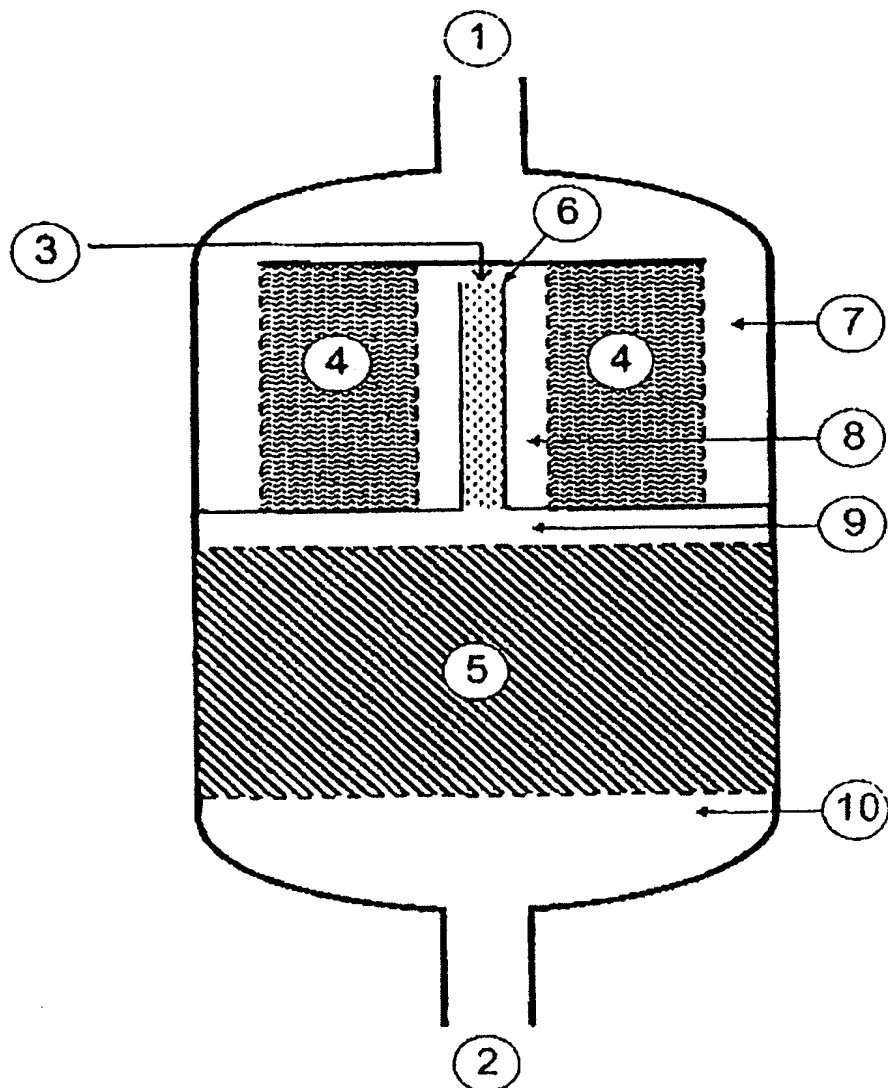
Figur 3



Figur 4



Figur 5



Figur 6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/03/06051

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D53/86 B01J8/04 B01J8/02 B01J19/30 B01J29/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 51181 A (SCHWEFER MEINHARD ;SZONN ERICH (DE); KRUPP UHDE GMBH (DE); TUREK T) 19 July 2001 (2001-07-19) cited in the application	1-17
Y	the whole document	18-22
Y	US 3 733 181 A (VILLIERS FISHER J ET AL) 15 May 1973 (1973-05-15) figures 1,2	18,20-22
Y	EP 0 967 006 A (KRUPP UHDE GMBH) 29 December 1999 (1999-12-29) figure 2	18,19
X	US 5 516 497 A (BYRNE JOHN W ET AL) 14 May 1996 (1996-05-14) claims	1-17
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 September 2003

Date of mailing of the international search report

01/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gruber, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/06051

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 51182 A (SCHWEFER MEINHARD ;KOEGL MARKUS (DE); MAURER RAINER (DE); KRUPP U) 19 July 2001 (2001-07-19) claims; figure ----	1-17
P,A	WO 02 068098 A (ABB LUMMUS GLOBAL INC) 6 September 2002 (2002-09-06) figures 2B-2I ----	1-22
A	US 5 053 210 A (PIETZARKA FRIEDRICH-WILHELM ET AL) 1 October 1991 (1991-10-01) claims; figures ----	1
A	EP 1 022 056 A (AIR LIQUIDE) 26 July 2000 (2000-07-26) the whole document ----	18-22
A	US 2 475 855 A (PETERS HARRY F) 12 July 1949 (1949-07-12) the whole document ----	18-22
A	US 4 372 920 A (ZARDI UMBERTO) 8 February 1983 (1983-02-08) the whole document -----	18-22

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 03/06051

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0151181	A	19-07-2001	DE 10001539 A1 AU 3368801 A CA 2397250 A1 CN 1395501 T CZ 20022433 A3 WO 0151181 A1 EP 1259307 A1 HU 0204088 A2 NO 20023342 A US 2003143141 A1	02-08-2001 24-07-2001 19-07-2001 05-02-2003 18-06-2003 19-07-2001 27-11-2002 28-04-2003 05-09-2002 31-07-2003
US 3733181	A	15-05-1973	DE 2306471 A1 FR 2217061 A1 GB 1366061 A NL 7301678 A	29-08-1974 06-09-1974 11-09-1974 08-08-1974
EP 0967006	A	29-12-1999	DE 19828777 A1 AT 246038 T DE 59906415 D1 EP 0967006 A2 JP 2000033258 A	30-12-1999 15-08-2003 04-09-2003 29-12-1999 02-02-2000
US 5516497	A	14-05-1996	US 5024981 A AT 125461 T CA 2012039 A1 DE 69021115 D1 DE 69021115 T2 DK 393905 T3 EP 0393905 A2 ES 2075151 T3 GR 3017607 T3 JP 2293022 A	18-06-1991 15-08-1995 20-10-1990 31-08-1995 14-03-1996 11-12-1995 24-10-1990 01-10-1995 31-01-1996 04-12-1990
WO 0151182	A	19-07-2001	DE 10001541 A1 AU 2845801 A CA 2397265 A1 CN 1395502 T CZ 20022435 A3 WO 0151182 A1 EP 1268040 A1 HU 0204148 A2 NO 20023341 A US 2003143142 A1	02-08-2001 24-07-2001 19-07-2001 05-02-2003 14-05-2003 19-07-2001 02-01-2003 28-05-2003 27-08-2002 31-07-2003
WO 02068098	A	06-09-2002	US 2002159923 A1 WO 02068098 A2	31-10-2002 06-09-2002
US 5053210	A	01-10-1991	DE 3604204 A1 AT 65934 T EP 0232731 A2 JP 62193632 A	13-08-1987 15-08-1991 19-08-1987 25-08-1987
EP 1022056	A	26-07-2000	FR 2788450 A1 EP 1022056 A1	21-07-2000 26-07-2000
US 2475855	A	12-07-1949	NONE	
US 4372920	A	08-02-1983	IT 1132092 B	25-06-1986



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/JP 03/06051

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4372920	A	IT 1123468 B	30-04-1986
		AR 223885 A1	30-09-1981
		BR 8004275 A	27-01-1981
		CH 643752 A5	29-06-1984
		DE 3026199 A1	29-01-1981
		ES 8105580 A1	01-09-1981
		FR 2460707 A1	30-01-1981
		GB 2055606 A ,B	11-03-1981
		IN 157234 A1	15-02-1986
		MX 155877 A	06-01-1988
		NL 8004046 A ,C	15-01-1981
		JP 1050452 B	30-10-1989
		JP 1568046 C	10-07-1990
		JP 56081129 A	02-07-1981
		SU 1058487 A3	30-11-1983

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT 03/06051

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01D53/86 B01J8/04 B01J8/02 B01J19/30 B01J29/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01 51181 A (SCHWEFER MEINHARD ; SZONN ERICH (DE); KRUPP UHDE GMBH (DE); TUREK T) 19. Juli 2001 (2001-07-19) in der Anmeldung erwähnt	1-17
Y	das ganze Dokument	18-22
Y	US 3 733 181 A (VILLIERS FISHER J ET AL) 15. Mai 1973 (1973-05-15) Abbildungen 1,2	18,20-22
Y	EP 0 967 006 A (KRUPP UHDE GMBH) 29. Dezember 1999 (1999-12-29) Abbildung 2	18,19
X	US 5 516 497 A (BYRNE JOHN W ET AL) 14. Mai 1996 (1996-05-14) Ansprüche	1-17
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. September 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/10/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gruber, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/03/06051

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01 51182 A (SCHWEFER MEINHARD ;KOEGL MARKUS (DE); MAURER RAINER (DE); KRUPP U) 19. Juli 2001 (2001-07-19) Ansprüche; Abbildung ---	1-17
P,A	WO 02 068098 A (ABB LUMMUS GLOBAL INC) 6. September 2002 (2002-09-06) Abbildungen 2B-2I ---	1-22
A	US 5 053 210 A (PIETZARKA FRIEDRICH-WILHELM ET AL) 1. Oktober 1991 (1991-10-01) Ansprüche; Abbildungen ---	1
A	EP 1 022 056 A (AIR LIQUIDE) 26. Juli 2000 (2000-07-26) das ganze Dokument ---	18-22
A	US 2 475 855 A (PETERS HARRY F) 12. Juli 1949 (1949-07-12) das ganze Dokument ---	18-22
A	US 4 372 920 A (ZARDI UMBERTO) 8. Februar 1983 (1983-02-08) das ganze Dokument -----	18-22

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 03/06051

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0151181	A	19-07-2001	DE 10001539 A1	02-08-2001
			AU 3368801 A	24-07-2001
			CA 2397250 A1	19-07-2001
			CN 1395501 T	05-02-2003
			CZ 20022433 A3	18-06-2003
			WO 0151181 A1	19-07-2001
			EP 1259307 A1	27-11-2002
			HU 0204088 A2	28-04-2003
			NO 20023342 A	05-09-2002
			US 2003143141 A1	31-07-2003
US 3733181	A	15-05-1973	DE 2306471 A1	29-08-1974
			FR 2217061 A1	06-09-1974
			GB 1366061 A	11-09-1974
			NL 7301678 A	08-08-1974
EP 0967006	A	29-12-1999	DE 19828777 A1	30-12-1999
			AT 246038 T	15-08-2003
			DE 59906415 D1	04-09-2003
			EP 0967006 A2	29-12-1999
			JP 2000033258 A	02-02-2000
US 5516497	A	14-05-1996	US 5024981 A	18-06-1991
			AT 125461 T	15-08-1995
			CA 2012039 A1	20-10-1990
			DE 69021115 D1	31-08-1995
			DE 69021115 T2	14-03-1996
			DK 393905 T3	11-12-1995
			EP 0393905 A2	24-10-1990
			ES 2075151 T3	01-10-1995
			GR 3017607 T3	31-01-1996
			JP 2293022 A	04-12-1990
WO 0151182	A	19-07-2001	DE 10001541 A1	02-08-2001
			AU 2845801 A	24-07-2001
			CA 2397265 A1	19-07-2001
			CN 1395502 T	05-02-2003
			CZ 20022435 A3	14-05-2003
			WO 0151182 A1	19-07-2001
			EP 1268040 A1	02-01-2003
			HU 0204148 A2	28-05-2003
			NO 20023341 A	27-08-2002
			US 2003143142 A1	31-07-2003
WO 02068098	A	06-09-2002	US 2002159923 A1	31-10-2002
			WO 02068098 A2	06-09-2002
US 5053210	A	01-10-1991	DE 3604204 A1	13-08-1987
			AT 65934 T	15-08-1991
			EP 0232731 A2	19-08-1987
			JP 62193632 A	25-08-1987
EP 1022056	A	26-07-2000	FR 2788450 A1	21-07-2000
			EP 1022056 A1	26-07-2000
US 2475855	A	12-07-1949	KEINE	
US 4372920	A	08-02-1983	IT 1132092 B	25-06-1986

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06051

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4372920 A		IT 1123468 B	30-04-1986
		AR 223885 A1	30-09-1981
		BR 8004275 A	27-01-1981
		CH 643752 A5	29-06-1984
		DE 3026199 A1	29-01-1981
		ES 8105580 A1	01-09-1981
		FR 2460707 A1	30-01-1981
		GB 2055606 A ,B	11-03-1981
		IN 157234 A1	15-02-1986
		MX 155877 A	06-01-1988
		NL 8004046 A ,C	15-01-1981
		JP 1050452 B	30-10-1989
		JP 1568046 C	10-07-1990
		JP 56081129 A	02-07-1981
		SU 1058487 A3	30-11-1983